云 南 植 物 研 究 1988; 10 (4): 480—482
Acta Botanica Yunnanica

叶下花中的愈疮木内酯甙结构

毛仁初　　　　　|李朝汉|

(昆明兴中制药厂)　　　(中国科学院昆明植物研究所，昆明)

关键词 叶下花；愈疮木内酯甙

叶下花 (*Ainsliaea pertyoides* Fr. var. *albo-tomentosa* Beauverd) 为菊科多年生草本植物。味苦，有小毒，产于我国西南各省，民间用于治疗风湿性关节痛，跌打损伤，过敏性皮炎等[1]。我们从全草中分离出一个愈疮木内酯甙 (guaianolide glucoside)，经IR、^{1}H NMR、^{13}C NMR、MS和x-晶体衍射分析，测定结构为1α-H-愈疮木-4 (15) -烯-6α-12-内酯-10α-O-β-D-葡萄吡喃糖甙 (1α-H-guai-4(15) -en-6α-12-olide-10α-O-β-D-glucopyranoside) (Ⅰ) 。

(Ⅰ)：mp 178—179℃，元素分析值 (%)，C 59.08; H 7.47，以$C_{21}H_{30}O_8 \cdot H_2O$计算，C 58.88; H 7.48。CI-MS和EI-MS的最高质量峰为m/e 248 $(M-C_6H_{10}O_5)^{+\cdot}$。由^{13}C NMR (表1) 得知含有21个碳原子，除β-D-葡萄吡喃糖基的碳原子外，其余15个碳原子分别为：1个$-CH_3$，4个$>CH_2$，3个$(C)_3-CH$，2个连接氧原子的sp^3杂化碳原子，4个烯碳和1个羰基碳。结合不饱和度得出基本骨架是愈疮木内酯 (guaianolide)[2]。IR ν_{max}^{KBr} 1735, 1640, 886 cm^{-1}; ^{1}H NMR δ: 5.93 (1H, d, J = 3.5 Hz), 5.43 (1H, d, J = 3.0Hz); ^{13}C NMR δ: 169.7 (s), 142.4 (s), 118.2 (t), 80.3 (d)，指出存在一个α-亚甲基-γ-J-内酯。而且，δ，4.12 (1H, dd, J = 9, 10 Hz)，其内酯环与七员碳环应为反式结合。δ 4.97 (1H, br. s), 4.86 (1H, br. s) 和151.1 (s), 108.0 (t)，示为环外亚甲基的吸收，联系到δ 2.89 (1H, br. dd, J = 9, 7 Hz) 和51.1 (d)，故可确定部分结构为 (Ⅰ)。

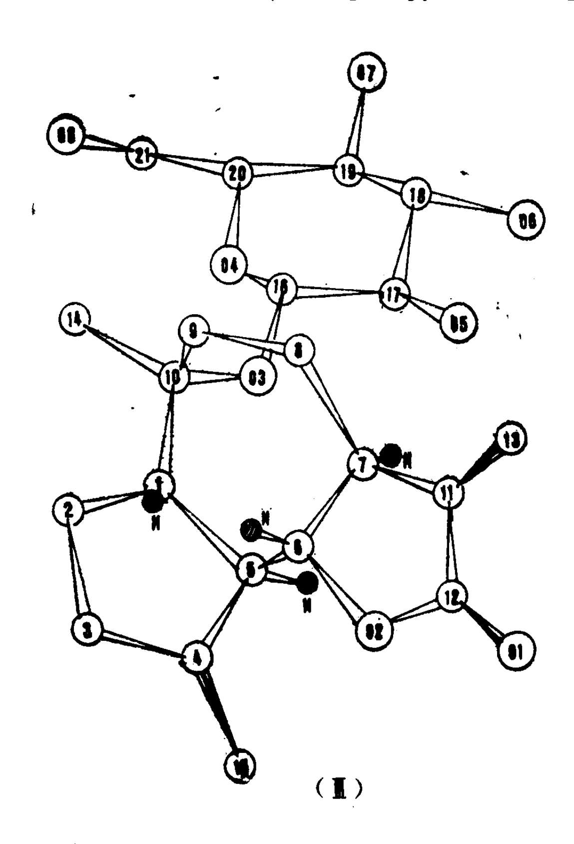
从^{1}H信号δ 1.18 (3H, s) 和^{13}C信号80.3 (s)，表明甲基和氧原子同连接在一个sp^3杂化碳原子上，且δ 4.38 (1H, d, J = 7 Hz)，说明该氧原子与糖基的$C_1{}'$连接。由糖基的^{13}C信号$C_2{}'$比$C_3{}'$和$C_5{}'$高场，证明为β-D-葡萄吡喃糖。还注意到连接于C_{10}上的含氧基团没

(I)　　　　(II)

1987-07-21收稿

有对 C_6 位的质子发生屏蔽作用，提示 C_{10} 上的氧原子为 α 取向。

上述分析，并不能确定 C_1 氢的立体构型，其甙元可为 1α-H-10α-hydroxyl-guai-4 (15)-en-6α-12-olide，或 1β-H-10α-hydroxyl-guai-4 (15)-en-6α-12-olide (trifloculoside)[3，4]。我们由 x-晶体衍射分析：单斜晶系，P_{21}，a = 14.177(5) Å，b = 9.054 (3) Å，C = 9.121 (3) Å，Z = 2，R = 0.0274。确定结构为：1α-H-guai-4 (15)-en-6α-12-Olide-10α-O-β-D-glucopyranoside（Ⅱ）。



（Ⅱ）

表 1　（Ⅰ）的 ^{1}H MNR 和 ^{13}C NMR 数据

Table 1　^{1}H NMR and ^{13}C NMR data of compound Ⅰ (δ, ppm)

H			H (glu)			C			C			C (glu)		
5	2.89	br. dd	1′	4.38	d	1	51.1	d	13	118.2	t	1′	96.9	d
6	4.12	dd	2′			4	151.1	s	14	27.5	q	2′	73.7	d
13	5.93	d	3′			5	51.9	d	15	108.7	t	3′	76.2	d
13′	5.43	d	4′	3—3.80		6	80.3	d	2	23.4	t	4′	70.1	d
14	1.18	s	5′			7	42.9	d	3	25.4	t	5′	77.0	d
15	4.97	br. s	6′			10	80.3	s	8	29.1	t	6′	61.2	d
15′	4.86	br. s	OH	4.79		11	142.3	s	9	30.3	t			
						12	169.7	s						

溶剂 DMSO，TMS 内标。

实 验 部 分

化合物熔点用微量熔点仪测定（未校正）。IR用日本岛津IR-450型测定。^1H NMR用WH-90型仪测定。^{13}C NMR用FTWH-90型仪在22.63 MHz下测定。MS用Finnigan-4510型仪测定。

叶下花全草用甲醇回流提取，提取物在甲醇-水-石油醚中进行分配脱脂，再于水-甲醇-醋酸乙酯之间分配提取，收集有机层浓缩到一定体积，加石油醚沉去杂质，得粗甙混合物。用甲醇-醋酸乙酯结晶数次，得化合物（Ⅰ），得率为0.01%，其它成分未进一步分离。

化合物（Ⅰ）为无色针晶，mp 178—179°C，元素分析实验值（%）：C 59.08；H 7.47；O 33.45，以$C_{21}H_{30}O_8 \cdot H_2O$计算C 58.88；H 7.48；O 33.64。IR ν_{max}^{KBr} 3600，3350，3450，3020，1735，1640，1260，1162，1150，1080，1055，1025，1005，980，935，900，887，810 cm^{-1}。MS（70 eV）m/e 248 $(M-C_6H_{10}O_5)^{+?}$（2），231 $(M-C_6H_{11}O_6)^+$（28），230$(M-C_6H_{12}O_6)^+$（34），215（230-Me$)^+$（4），202(230-CO$)^+$（4）；（20 eV）m/e 248 $(M-C_6H_{10}O_5)^{+?}$（1），231（$M-C_6H_{11}O_6)^+$（60），230（$M-C_6H_{12}O_6)^+$（100），215（230-Me$)^+$（1），202（230-CO$)^+$（2）。^1H NMR和^{13}C NMR见表1。x-晶体衍射结构分析见图（Ⅱ）。

参 考 文 献

1 江苏新医学院编．中药大辞典．上海科技出版社，1979

2 Fischer N H et al. Progress in the chemistry of organic natural products. N Y 1979: 47

3 Bohlmann F et al. *Phytochem* 1983; 21: 887

4 神 久德．药学杂志（日）．1982; 102: 911

致谢 昆明植物所植化室物理仪器组测各种光谱，龚运淮同志测x-晶体衍射谱。

STRUCTURE OF GUAIANOLIDE GLUCOSIDE FROM AINSLIAEA PERTYOIDES

Mao Renchu

(*Pharmaceutical Factory of the Xing Zhong, Kunming*)

Li Chaohan

(*Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming*)

Abstract The guaianolide glucoside was obtained from the all-herbs of *Ainsliaea pertyoides* Fr. var. *albo-tomentosa* Beauverd. The structure was establishad by spectroscopic and X-ray analysis as 1α-H-guai-4 (15)-en-6α-12-olide-10 α-O-β-D-glucopyranoside.

Key words *Ainsliaea pertyoides* var. *albo-tomentosa*; Guaianolide glucoside